



CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on December 18, 2003.

E. R. Witt  
Attorney for Applicants

PATENT APPLICATION

Docket No. 2281.2.15

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Kenji Sakai et al. )  
Serial No.: 10/642,929 )  
Filed: August 18, 2003 )  
For: POLISHING METHOD AND POLISHING )  
COMPOSITION USED FOR POLISHING )

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Transmitted herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-238596  
to be filed in connection with the above-referenced application.

Respectfully submitted,

E. R. Witt  
Evan R. Witt  
Reg. No. 32,512  
Attorney for Applicants

Date: December 18, 2003

MADSON & METCALF  
Gateway Tower West  
15 West South Temple, Suite 900  
Salt Lake City, Utah 84101  
Telephone: 801/537-1700

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    8 月 1 9 日  
Date of Application:

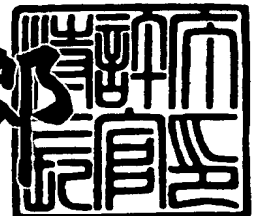
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 3 8 5 9 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 3 8 5 9 6 ]

出      願      人                      株式会社フジインコーポレーテッド  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 3 8 0 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 PY20021272

【提出日】 平成14年 8月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/14 550  
H01L 21/304 622  
H05K 3/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 酒井 謙児

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 玉井 一誠

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 河村 篤紀

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 松田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 平野 達彦

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

**【氏名】** 伊奈 克芳

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000236702

**【氏名又は名称】** 株式会社 フジミインコーポレーテッド

**【代理人】**

**【識別番号】** 100068755

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 恩田 博宣

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100105957

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 恩田 誠

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 002956

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 0110535

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

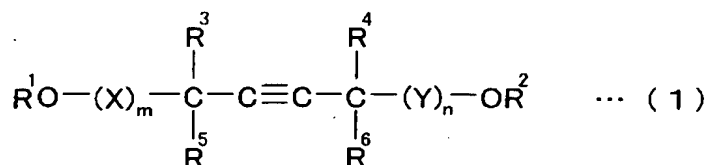
【発明の名称】 研磨方法及びそれに用いられる研磨用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に凹部が設けられた絶縁体層上に形成されているバリア層と、銅を含有する金属材料により少なくとも凹部内が完全に埋まるようにバリア層上に形成されている導体層とを有し、バリア層が露出する前に研磨を終了するように導体層を研磨する第 1 の工程と、バリア層が露出するまで導体層を研磨する第 2 の工程と、バリア層を研磨する第 3 の工程とを備え、

前記第 1 の工程において、二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種の研磨材 A、グリシン及び  $\alpha$ -アラニンから選ばれる少なくとも一種の研磨促進剤 B 及び水を含有する主研磨用組成物と、過酸化水素とを含む研磨用組成物を用いて導体層を研磨し、第 2 の工程において、研磨材 A と、研磨促進剤 B と、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル及び下記一般式 (1) で表される炭素三重結合 ( $C \equiv C$ ) を有するポリオキシアルキレン付加重合体から選ばれる少なくとも一種の有機化合物 C と、ベンゾトリアゾール及びその誘導体から選ばれる少なくとも一種の腐食防止剤 D と、過酸化水素と、水とを含む研磨用組成物を用いて導体層を研磨し、第 3 の工程において、研磨材 A と、硝酸、塩酸、乳酸、リン酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸及びフマル酸から選ばれる少なくとも一種の酸 E、又は水酸化カリウム、水酸化アンモニウム及び水酸化ナトリウムから選ばれる少なくとも一種のアルカリ F と、腐食防止剤 D と、水とを含む研磨用組成物を用いてバリア層を研磨することを特徴とする研磨方法。

【化 1】



(但し、式中の $R^1 \sim R^6$ は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基をそれぞれ表し、X及びYはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基をそれぞれ表し、m及びnは1～20の数をそれぞれ表す。)

【請求項2】 前記主研磨用組成物と、有機化合物C、腐食防止剤D及び水を含有する第1副組成物と、酸E又はアルカリF、腐食防止剤D及び水を含有する第2副組成物とを別々に調製し、第2の工程で用いられる研磨用組成物は、主研磨用組成物と、第1副組成物と、過酸化水素とを含有し、第3の工程で用いられる研磨用組成物は、主研磨用組成物と、第2副組成物とを含有する請求項1に記載の研磨方法。

【請求項3】 前記第3の工程で用いられる研磨用組成物は、さらに過酸化水素を含有する請求項1又は請求項2に記載の研磨方法。

【請求項4】 請求項1に記載の第1の工程で用いられ、前記主研磨用組成物を含有し、用いられるときには過酸化水素が混合されることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項5】 請求項1に記載の第2の工程で用いられ、前記主研磨用組成物を含有するとともに、有機化合物Cと、腐食防止剤Dと、水とを含む副組成物を含有し、用いられるときには過酸化水素が混合されることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項6】 請求項1に記載の第3の工程で用いられ、前記主研磨用組成物を含有するとともに、酸E又はアルカリFと、腐食防止剤Dと、水とを含む副組成物を含有することを特徴とする研磨用組成物。

【請求項7】 用いられるときには過酸化水素が混合される請求項6に記載の研磨用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置等における配線構造を形成するための研磨方法及びそれに用いられる研磨用組成物に関するものである。より詳しくは、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる研磨方法及びそれに用いられる研

磨用組成物に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、半導体装置等の配線構造は、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法を用いた方法等によって形成されている。CMP法を用いた配線構造の形成方法では、まず表面に凹部が形成された絶縁体層上に、タンタルや窒化タンタル等のタンタル含有化合物により形成されているバリア層を形成した後、銅を含む金属材料により形成されている導体層を、少なくとも凹部内が完全に埋まるようにバリア層上に形成する。次いで、凹部以外の箇所の絶縁体層が露出するまで導体層及びバリア層を研磨し、凹部内に配線部を形成する。

#### 【0003】

従来の研磨方法では、まず導体層を高効率で研磨することができる研磨用組成物を用い、凹部以外の箇所のバリア層が露出するまで導体層を高い研磨速度で研磨する。次いで、主にバリア層を高効率で研磨することができる研磨用組成物を用い、凹部以外の箇所の絶縁体層が露出するまでバリア層を高い研磨速度で研磨することにより、凹部内に配線部が形成されていた（第1の従来構成）。

#### 【0004】

また、バリア層上に導体層を形成した後、導体層を高効率で研磨することができる研磨用組成物を用い、凹部以外の箇所のバリア層が露出する前に研磨が終了するように、導体層を高い研磨速度で研磨する。次いで、導体層及びバリア層を高効率で研磨することができる研磨用組成物を用い、凹部以外の箇所の絶縁体層が露出するまでバリア層を研磨することにより、凹部内に配線部が形成されていた（第2の従来構成）。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、第1の従来構成においては、導体層を高い研磨速度で研磨するために、導体層が過剰に研磨されることによって絶縁体層の表面に比べて配線部の表面が内方へ後退する現象、即ちディッシング及びエロージョンが発生するという問題があった。一方、第2の従来構成においては、導体層及びバリア層を研磨す

るときに、導体層とバリア層との間で電気化学的な反応が進行して導体層が選択的に研磨される。このため、ディッシングが発生するという問題があった。

#### 【0006】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる研磨方法及びそれに用いられる研磨用組成物を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

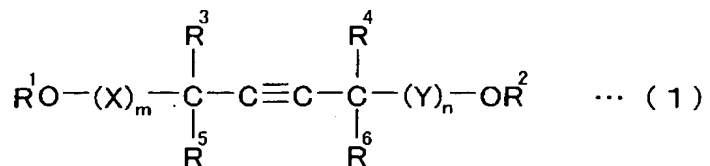
上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の研磨方法は、表面に凹部が設けられた絶縁体層上に形成されているバリア層と、銅を含有する金属材料により少なくとも凹部内が完全に埋まるようにバリア層上に形成されている導体層とを有し、バリア層が露出する前に研磨を終了するように導体層を研磨する第1の工程と、バリア層が露出するまで導体層を研磨する第2の工程と、バリア層を研磨する第3の工程とを備え、前記第1の工程において、二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種の研磨材A、グリシン及び $\alpha$ -アラニンから選ばれる少なくとも一種の研磨促進剤B及び水を含む主研磨用組成物と、過酸化水素とを含む研磨用組成物を用いて導体層を研磨し、第2の工程において、研磨材Aと、研磨促進剤Bと、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル及び下記一般式(1)で表される炭素三重結合( $C \equiv C$ )を有するポリオキシアリキレン付加重合体から選ばれる少なくとも一種の有機化合物Cと、ベンゾトリアゾール及びその誘導体から選ばれる少なくとも一種の腐食防止剤Dと、過酸化水素と、水とを含む研磨用組成物を用いて導体層を研磨し、第3の工程において、研磨材Aと、硝酸、塩酸、乳酸、リン酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸及びフマル酸から選ばれる少なくとも一種の酸E、又は水酸化カリウム、水酸化アンモニウム及び水酸化ナトリウムから選ばれる少なくとも一種のアルカリFと、腐食防止剤Dと、水とを含む研磨用組



成物を用いてバリア層を研磨するものである。

【0008】

【化2】



(但し、式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基をそれぞれ表し、X及びYはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基をそれぞれ表し、m及びnは1～20の数をそれぞれ表す。)

請求項2に記載の発明の研磨方法は、請求項1に記載の発明において、前記主研磨用組成物と、有機化合物C、腐食防止剤D及び水を含有する第1副組成物と、酸E又はアルカリF、腐食防止剤D及び水を含有する第2副組成物とを別々に調製し、第2の工程で用いられる研磨用組成物は、主研磨用組成物と、第1副組成物と、過酸化水素とを含有し、第3の工程で用いられる研磨用組成物は、主研磨用組成物と、第2副組成物とを含有するものである。

【0009】

請求項3に記載の発明の研磨方法は、請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記第3の工程で用いられる研磨用組成物は、さらに過酸化水素を含有するものである。

【0010】

請求項4に記載の発明の研磨用組成物は、請求項1に記載の第1の工程で用いられ、前記主研磨用組成物を含有し、用いられるときには過酸化水素が混合されるものである。

【0011】

請求項5に記載の発明の研磨用組成物は、請求項1に記載の第2の工程で用いられ、前記主研磨用組成物を含有するとともに、有機化合物Cと、腐食防止剤Dと、水とを含む副組成物を含有し、用いられるときには過酸化水素が混合されるものである。

**【0012】**

請求項6に記載の発明の研磨用組成物は、請求項1に記載の第3の工程で用いられ、前記主研磨用組成物を含有するとともに、酸E又はアルカリFと、腐食防止剤Dと、水とを含む副組成物を含有するものである。

**【0013】**

請求項7に記載の発明の研磨用組成物は、請求項6に記載の発明において、用いられるときには過酸化水素が混合されるものである。

**【0014】****【発明の実施の形態】****(第1の実施形態)**

以下、本発明の第1の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

**【0015】**

半導体装置の配線構造を形成するときには、図1(a)に示すように、まず図示しない半導体基板上の絶縁体層11の表面に、回路設計に基づく所定のパターンの凹部12を形成する。この凹部12の形成は、公知のリソグラフィ技術及びエッチング技術によって行われる。絶縁体層11の具体例としては、TEOS（テトラエトキシシラン）等を用いたCVD（Chemical Vapor Deposition）法によって形成されるSiO<sub>2</sub>膜、SiOF膜、SiOC膜等が挙げられる。凹部12が形成される前の絶縁体層11の表面はできるだけ平坦であることが望ましい。

**【0016】**

次に、後述する導体層13中の銅が絶縁体層11に拡散するのを防止するために、スパッタリング法等によって、凹部12が形成された絶縁体層11上にバリア層14を一定の厚みで形成する。このとき、バリア層14の表面において、凹部12に対応する箇所は凹部12によって凹状に形成される。このバリア層14は、タンタルや窒化タンタル等のタンタル含有化合物により形成される。続いて、少なくとも凹部12内が完全に埋まるように、銅を含有する金属材料により形成される導体層13をバリア層14上に形成する。

**【0017】**

銅を含有する金属材料の具体例としては、銅、銅－アルミニウム合金、銅－チタン合金等が挙げられる。導体層 13 の表面において、凹部 12 に対応する箇所には、一般に初期段差と呼ばれる凹部 12 由来の初期凹溝 15 がそれぞれ形成される。そして、凹部 12 以外の箇所の絶縁体層 11 が露出するまで、CMP 法によって導体層 13 及びバリア層 14 を研磨して凹部 12 内に配線部を形成する。

#### 【0018】

次に、研磨方法について説明する。

本実施形態の研磨方法では、図 1 (b) に示すように、まず第 1 の工程として導体層 13 を研磨する。第 1 の工程における導体層 13 に対する研磨速度は、研磨時間を短縮するために、好ましくは  $5000 \sim 10000 \text{ \AA}/\text{min}$ 、より好ましくは  $7000 \sim 9000 \text{ \AA}/\text{min}$  である。 $5000 \text{ \AA}/\text{min}$  未満では研磨時間が長くなりやすい。一方、 $10000 \text{ \AA}/\text{min}$  を超えると、研磨速度を制御しにくい。第 1 の工程における研磨は、バリア層 14 が露出する前に終了される。研磨が終了したときには初期凹溝はほとんど完全に解消されるのが好ましく、具体的には導体層 13 の表面における各凹溝 16 の深さは、好ましくは  $50 \text{ \AA}$  以下、より好ましくは  $200 \text{ \AA}$  以下である。

#### 【0019】

次に、図 1 (c) に示すように、第 2 の工程として、凹部 12 以外の箇所のバリア層 14 が露出するまで導体層 13 を研磨する。第 2 の工程における導体層 13 に対する研磨速度は、研磨時間を短縮するために、好ましくは  $1000 \sim 4000 \text{ \AA}/\text{min}$ 、より好ましくは  $2000 \sim 3000 \text{ \AA}/\text{min}$  である。 $1000 \text{ \AA}/\text{min}$  未満では、研磨時間が長くなりやすい。一方、 $4000 \text{ \AA}/\text{min}$  を超えると、ディッシング及びエロージョンが発生しやすい。

#### 【0020】

また、第 2 の工程においては、露出したバリア層 14 が研磨されないように研磨速度を調整するのが好ましい。具体的には、導体層 13 に対する研磨速度は、バリア層 14 に対する研磨速度に対して好ましくは  $100 \sim 10000$  倍、より好ましくは  $200 \sim 800$  倍である。 $100$  倍未満ではディッシング及びエロージョンが発生しやすい。一方、 $10000$  倍を超えると、第 2 の工程に用いる研

磨用組成物を調製しにくい。

#### 【0021】

第2の工程における研磨が終了したときには、例えば $10\text{ }\mu\text{m}$ 幅の配線部におけるディッシング量は、好ましくは $500\text{ }\text{\AA}$ 以下、より好ましくは $300\text{ }\text{\AA}$ 以下である。ここで、図2(a)に示すように、ディッシング量 $d_1$ とは、バリア層14の凹部12以外の箇所の表面と導体層13の表面との深さ方向の距離（高さの差）のことである。

#### 【0022】

さらに、例えば90%の高密度配線部におけるエロージョン量は、好ましくは $500\text{ }\text{\AA}$ 以下、より好ましくは $300\text{ }\text{\AA}$ 以下である。ここで、図2(b)に示すように、エロージョンとは、凹部12が密に形成された領域において、隣り合う凹部12間のバリア層14及び導体層13が研磨されることによって、他の領域のバリア層14の凹部12以外の表面に比べて該領域の表面が内方へ後退する現象をいう。そして、エロージョン量 $e_1$ とは、凹部12が密に形成された領域の表面と、他の領域のバリア層14の凹部12以外の箇所の表面との深さ方向の距離（高さの差）のことである。また、90%の高密度配線部とは、例えば $9\text{ }\mu\text{m}$ 幅の凹部12が $1\text{ }\mu\text{m}$ の間隔毎に凹設されている領域等、凹部12の面積が領域全体の面積の90%を占める領域のことをいう。

#### 【0023】

続いて、図1(d)に示すように、第3の工程として、凹部12以外の箇所の絶縁体層11が露出するまでバリア層14を研磨する。第3の工程における研磨速度は、露出した絶縁体層11が研磨されるのを抑制するために、バリア層14に対しては、好ましくは $500\sim 1500\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ 、より好ましくは $700\sim 1000\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ である。また、絶縁体層11に対しては、好ましくは $100\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ 以下、より好ましくは $50\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ 以下である。バリア層14に対して $500\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ 未満では、研磨時間が長くなりやすい。一方、 $1500\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ を超えると、研磨速度を制御しにくい。また、絶縁体層11に対して $100\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ を超えると、露出した絶縁体層11が研磨されやすい。

#### 【0024】

さらに、第2の工程で除去すべき導体層13が完全に除去されている場合には、導体層13を研磨する必要がないために、第3の工程で用いられる研磨用組成物は過酸化水素を含有しない。その場合、導体層13に対しては、好ましくは $100\text{ \AA}/\text{min}$ 以下、より好ましくは $50\text{ \AA}/\text{min}$ 以下である。導体層13に対して $100\text{ \AA}/\text{min}$ を超えると、ディッシング及びエロージョンが発生しやすい。

#### 【0025】

また、第2の工程で除去すべき導体層13が完全に除去されていない場合には、導体層13を研磨する必要があるために、第3の工程で用いられる研磨用組成物は過酸化水素を含有するのが好ましい。その場合、導体層13に対しては、好ましくは $100\sim 300\text{ \AA}/\text{min}$ 、より好ましくは $150\sim 250\text{ \AA}/\text{min}$ である。導体層13に対して $100\text{ \AA}$ 未満では、除去すべき導体層13が十分に研磨されないおそれがある。一方、導体層13に対して $300\text{ \AA}/\text{min}$ を超えると、ディッシング及びエロージョンが発生しやすい。

#### 【0026】

第3の工程における研磨が終了したときには、図3(a)に示すように、ディッシング量 $d_2$ は、絶縁体層11の凹部12以外の箇所の表面と導体層13の表面との深さ方向の距離を示す。一方、図3(b)に示すように、エロージョン量 $e_2$ は、凹部12が密に形成された領域の表面と、他の領域の絶縁体層11の凹部12以外の箇所の表面との深さ方向の距離を示す。

#### 【0027】

各工程での研磨時間は、凹部12内に配線部17を形成する効率を向上させるために、それぞれ同程度であることが好ましい。よって、例えば第1及び第2の工程において、各工程での研磨時間を合わせるために、研磨される導体層13の量又は研磨速度をそれぞれ調整するのが好ましい。また、第3の工程でバリア層14を研磨するのに要する研磨時間から、各工程における研磨速度を調整するのが好ましい。

#### 【0028】

第1の工程で用いられる研磨用組成物（以下、第1研磨用組成物ともいう）に

は、二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種の研磨材 A、グリシン及び  $\alpha$ -アラニンから選ばれる少なくとも一種の研磨促進剤 B 及び水を含む主研磨用組成物と、過酸化水素とが含有されている。

#### 【0029】

研磨材 A は、その機械的研磨作用により、被研磨面を研磨するために含有される。研磨材 A の中でも、安定性が高いことから二酸化ケイ素が好ましい。二酸化ケイ素には、コロイダルシリカ、フュームドシリカ等の製造方法や結晶形態が異なる種々のものが知られているが、これらの中でも被研磨面に欠陥が発生するのを抑制することができることから、コロイダルシリカが好ましい。

#### 【0030】

研磨材 A の粒子径は、十分な研磨速度を維持するとともに被研磨面に欠陥が発生するのを抑制するために、BET 法により測定した表面積から求められる平均粒子径で好ましくは 3 ~ 100 nm、より好ましくは 5 ~ 60 nm、さらに好ましくは 10 ~ 50 nm である。3 nm 未満では十分な研磨速度が得られにくい。一方、100 nm を超えると被研磨面に欠陥が発生しやすい。

#### 【0031】

研磨材 A の含有量は、十分な研磨速度を維持するために、第 1 研磨用組成物に対して、好ましくは 1 ~ 100 g / リットル、より好ましくは 2 ~ 50 g / リットルである。1 g / リットル未満では、研磨材 A の量が少ないために十分な研磨速度が得られにくい。一方、100 g / リットルを超えると、第 1 研磨用組成物における研磨材 A の濃度が高くなるために、研磨材 A が凝集しやすくなり、組成物の調製が困難になりやすい。さらに、研磨後の被研磨面に傷等の欠陥を生じさせるおそれがある。

#### 【0032】

研磨促進剤 B は、研磨中に導体層中の銅とキレート結合することによって研磨を促進するために含有される。研磨促進剤 B の中でも、良好な研磨面とする効果が高いことから、 $\alpha$ -アラニンが好ましい。研磨促進剤 B の含有量は、研磨を促進するために、第 1 研磨用組成物に対して、好ましくは 2 ~ 30 g / リットル、さらに好ましくは 5 ~ 20 g / リットルである。2 g / リットル未満では研磨を

促進しにくい。一方、30 g／リットルを超えると、研磨が促進されすぎることによって導体層に対する研磨速度が高くなりすぎるために研磨を制御しにくい。

#### 【0033】

水は、研磨材A及び研磨促進剤Bを分散又は溶解させるために含有される。水は、研磨材A等の作用を阻害するのを防止するために不純物をできるだけ含有しないものが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後、フィルターを通して異物を除去したものや蒸留水が好ましい。

#### 【0034】

過酸化水素は、導体層に対する研磨速度を向上させるために含有される。過酸化水素の含有量は、導体層に対する研磨速度を向上させるために、第1研磨用組成物に対して、好ましくは1～20 g／リットル、より好ましくは3～10 g／リットルである。1 g／リットル未満では、導体層に対して十分な研磨速度が得られにくい。一方、20 g／リットルを超えると、導体層に対する研磨速度は促進されずにむしろ抑制されるため、不経済であるばかりか、導体層に対する十分な研磨速度が得られないおそれがある。

#### 【0035】

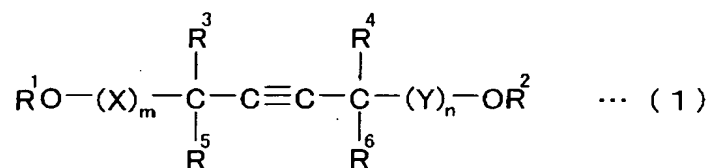
第2の工程で用いられる研磨用組成物（以下、第2研磨用組成物ともいう）は、さらに有機化合物Cと、腐食防止剤Dとを含有し、研磨促進剤Bの含有量が第2研磨用組成物に対して好ましくは2～20 g／リットル、さらに好ましくは3～10 g／リットルである。さらに、過酸化水素の含有量が第2研磨用組成物に対して好ましくは1～15 g／リットル、より好ましくは2～10 g／リットルである以外は、第1研磨用組成物と同じである。

#### 【0036】

有機化合物Cは、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制するために含有される。この有機化合物Cは、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル及び下記一般式（1）で表される炭素三重結合（ $C\equiv C$ ）を有するポリオキシアルキレン付加重合体から選ばれる少なくとも一種である。

【0037】

【化3】

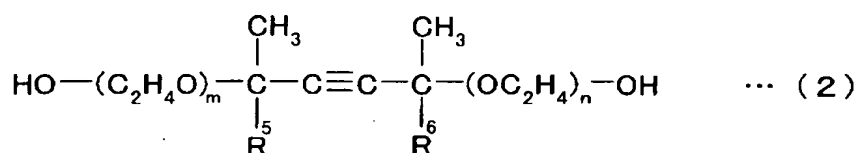


(但し、式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基をそれぞれ表し、X及びYはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基をそれぞれ表し、m及びnは1～20の数をそれぞれ表す。)

上記一般式(1)で表される炭素三重結合( $\text{C}\equiv\text{C}$ )を有するポリオキシアルキレン付加重合体は、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制する効果が高いことから、下記一般式(2)で表されるジアルキルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテルが好ましい。下記一般式(2)で表されるジアルキルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテルは、銅表面への化学的エッチングに対する表面保護作用に優れている。

【0038】

【化4】



(但し、式中の $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は炭素数1～10のアルキル基をそれぞれ表し、m及びnの値は1～20の数をそれぞれ表す。)

さらに、銅表面への化学的エッチングに対する表面保護作用により優れているために、有機化合物Cは、上記一般式(2)で表されるジアルキルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテルと、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルとを含むのがより好ましい。

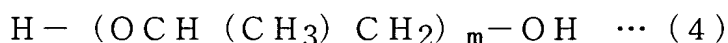
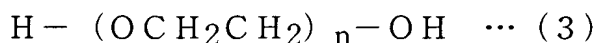
【0039】

ここで、ポリエチレンオキサイドは一般的にはポリエチレングリコールと呼ばれ、下記一般式(3)で表される。また、ポリプロピレンオキサイドは一般的に



はポリプロピレングリコールと呼ばれ、下記一般式(4)で表される。尚、下記一般式(3)及び一般式(4)において、式中のnはエチレングリコールの数平均重合度を表し、mはプロピレングリコールの数平均重合度を表す。

【0040】

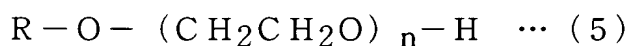


ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイドの分子量は、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制するとともに、水に容易に溶解されるために、平均分子量で好ましくは100～10000、より好ましくは200～10000である。100未満ではディッシング及びエロージョンの発生を抑制しにくい。一方、10000を超えると水に溶解されにくい。

【0041】

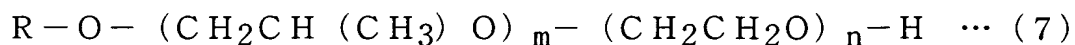
ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、直鎖状又は分岐状の高級アルコールに酸化エチレンを付加重合させることにより得られ、下記一般式(5)で表される。また、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルは、直鎖状又は分岐状の高級アルコールに酸化プロピレンを付加重合させることにより得られ、下記一般式(6)で表される。尚、下記一般式(5)及び(6)において、式中のRはアルキル基を表す。さらに、nはエチレングリコールの数平均重合度を表し、mはプロピレングリコールの数平均重合度を表す。

【0042】



ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルは、直鎖状又は分岐状の高級アルコールに酸化プロピレン及び酸化エチレンを付加重合させることにより得られ、下記一般式(7)で表される。尚、下記一般式(7)において、Rはアルキル基を表す。さらに、nはエチレングリコールの数平均重合度を表し、mはプロピレングリコールの数平均重合度を表す。

【0043】



ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシプロピレンアルキルエーテルは、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制する効果が高いことから、分子内における親水基、即ちエチレンオキサイドの割合はそれぞれ好ましくは10～80%である。さらに、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル及び上記一般式(1)で表される炭素三重結合( $C\equiv C$ )を有するポリオキシアルキレン付加重合体も上述と同様に、分子内における親水基、即ちエチレンオキサイドの割合はそれぞれ好ましくは10～80%である。10%未満及び80%を超えると、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制しにくい。

#### 【0044】

ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシプロピレンアルキルエーテルの分子量は、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制するとともに水に容易に溶解されるために、平均分子量で好ましくは1000～30000、より好ましくは2000～20000である。さらに、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル及び上記一般式(1)で表される炭素三重結合( $C\equiv C$ )を有するポリオキシアルキレン付加重合体の分子量も上述と同様に、平均分子量で好ましくは1000～30000、より好ましくは2000～20000である。1000未満ではディッシング及びエロージョンの発生を抑制しにくい。一方、30000を超えると水に溶解されにくい。

#### 【0045】

有機化合物Cの含有量は、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制するために、第2研磨用組成物に対して、好ましくは2～30g/リットル、より好ましくは4～20g/リットルである。2g/リットル未満では、有機化合物Cの量が少ないためにディッシング及びエロージョンの発生を抑制しにくい。一方、30g/リットルを超えると、研磨が抑制されるために十分な研磨速度が得られにくい。

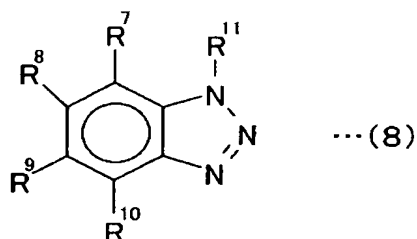
#### 【0046】

腐食防止剤Dは、研磨中及び研磨後の銅表面を保護してその腐食を防止するとともに、有機化合物Cと同じ機能発現のために含有される。この腐食防止剤Dは、ベンゾトリアゾール及びその誘導体から選ばれる少なくとも一種である。ベン

ゾトリアゾール及びその誘導体は下記一般式(8)で表される。

【0047】

【化5】



上記一般式(8)において、 $R^7 \sim R^{10}$ は水素原子又はアルキル基をそれぞれ表し、 $R^{11}$ は水素原子、又は水酸基若しくはカルボキシル基を有してもよいアルキル基を表す。また、4位、5位、6位又は7位の炭素原子を窒素原子に置換してもよいし、3位の窒素原子を炭素原子に置換してもよい。

【0048】

ベンゾトリアゾールの誘導体の具体例としては、1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾール、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。ベンゾトリアゾール及びその誘導体の中でも、銅表面を保護することによって銅が腐食されるのを防止する効果が高いことから、ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0049】

腐食防止剤Dの含有量は、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制するために、第2研磨用組成物に対して、好ましくは0.01~0.1g/リットル、より好ましくは0.02~0.06g/リットルである。0.01g/リットル未満ではディッシング及びエロージョンの発生を抑制しにくい。一方、0.1g/リットルを超えると、銅に対する研磨が抑制されるため、導体層に対して十分な研磨速度が得られにくい。また、研磨が不均一になりやすい。

【0050】

第3の工程で用いられる研磨用組成物(以下、第3研磨用組成物ともいう)は、研磨材Aと、酸E又はアルカリFと、腐食防止剤Dと、水とを含有する。さら

に、腐食防止剤Dの含有量が第3研磨用組成物に対して好ましくは0.01~0.1g/リットル、より好ましくは0.02~0.06g/リットルである以外は、第1研磨用組成物と同じである。

#### 【0051】

酸E又はアルカリFは、バリア層を研磨するために含有される。酸Eは、硝酸、塩酸、乳酸、リン酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸及びフマル酸から選ばれる少なくとも一種である。これら酸Eの中でも、バリア層中のタンタル含有化合物を高効率で研磨することができることから、乳酸又は硝酸が好ましい。一方、アルカリFは、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム及び水酸化ナトリウムから選ばれる少なくとも一種である。これらのアルカリFの中でも、バリア層中のタンタル含有化合物を高効率で研磨することができることから、水酸化カリウムが好ましい。

#### 【0052】

酸E及びアルカリFの含有量は、バリア層に対する研磨速度を向上させるために、第3研磨用組成物に対してそれぞれ好ましくは1~20g/リットル、より好ましくは2~10g/リットルである。1g/リットル未満ではバリア層に対して十分な研磨速度が得られにくい。一方、20g/リットルを超えると、第3研磨用組成物のpHが低くなるために、またpHが高くなるために、第3研磨用組成物の取り扱いに注意が必要になりやすい。

#### 【0053】

第3研磨用組成物は、上述の機能発現のために、第1研磨用組成物と同様に研磨促進剤Bを含有するのが好ましい。第3研磨用組成物のpHは、第3研磨用組成物の取り扱いを容易にするために、酸Eを含有するときには好ましくは2~4であり、アルカリFを含有するときには好ましくは9~11である。第3研磨用組成物のpHが2未満又は11を超えると、第3研磨用組成物のpHが高すぎる、又は低すぎるために取り扱いに注意が必要になりやすい。一方、pHが4を超えると又は9未満では、バリア層に対して十分な研磨速度が得られにくい。

#### 【0054】

第3研磨用組成物は、第3の工程において、第2の工程で除去すべき導体層の

一部が残っているときには、残っている導体層を研磨するために、過酸化水素を含有するのが好ましい。第3研磨用組成物に対する過酸化水素の含有量は、導体層に対する研磨速度を向上させるために、第3研磨用組成物に対して、好ましくは0.5~20 g/リットル、より好ましくは1~10 g/リットルである。0.5 g/リットル未満では導体層に対して十分な研磨速度が得られにくい。一方、20 g/リットルを超えると、導体層に対する研磨速度が高くなりすぎるため、ディッシング及びエロージョンが発生しやすい。

#### 【0055】

第2研磨用組成物において、調製を容易にするとともに管理を容易にするために、研磨材A、研磨促進剤B及び水を含有する主研磨用組成物と、有機化合物C、腐食防止剤D及び水を含有する第1副組成物とを別々に調製するのが好ましい。一方、第3研磨用組成物においても、第3研磨用組成物が研磨促進剤Bを含有するときには、主研磨用組成物と、酸E又はアルカリF、腐食防止剤D及び水を含有する第2副組成物とを別々に調製するのが好ましい。そして、第2研磨用組成物が研磨に用いられるときには、主研磨用組成物と、第1副組成物と、過酸化水素とを混合するように構成するのが好ましい。一方、第3研磨用組成物が研磨に用いられるときには、主研磨用組成物と、第2副組成物とを混合するように構成するのが好ましい。

#### 【0056】

さらに、主研磨用組成物及び各副組成物は、それらの管理を容易にするとともに輸送コストを低減するために、濃縮された状態で保管されるときには、研磨に用いられるときには水が混合されて希釈されるように構成されるのが好ましい。ここで、過剰の濃縮では、研磨材Aの分散安定性や各成分の溶解安定性が低下しやすい。このため、第1研磨用組成物においては、濃縮された主研磨用組成物と混合される水との体積比は、好ましくは濃縮された主研磨用組成物：混合される水=1:2~20、より好ましくは濃縮された主研磨用組成物：混合される水=1:5~15である。

#### 【0057】

一方、第2研磨用組成物においては、濃縮された主研磨用組成物と、濃縮され

た第1副組成物と、混合される水との体積比は、好ましくは濃縮された主研磨用組成物：濃縮された第1副組成物：水＝1：1～9：1～10程度である。また、第3研磨用組成物においては、濃縮された主研磨用組成物と、濃縮された第2副組成物と、混合される水との体積比は、好ましくは濃縮された主研磨用組成物：濃縮された第2副組成物：水＝1：1～7：1～16程度である。

#### 【0058】

各研磨用組成物は、上述の体積比よりも少ない量の水が混合されるように構成されるときには、希釈に用いる水の量が少ないために、濃縮の度合いが低くなりやすい。一方、上述の体積比よりも多い量の水が混合されるように構成されるときには、希釈に用いる水の量が多いために、希釈後に濃度を均一にするのに時間がかかりやすい。

#### 【0059】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・ 第1の実施形態の研磨方法においては、第2研磨用組成物は、有機化合物C及び腐食防止剤Dを含有する。一方、第3研磨用組成物は腐食防止剤Dを含有する。ここで、有機化合物Cはノニオンタイプであり、第2研磨用組成物の電気伝導度が高くなるのを抑制することができる。このため、第2研磨用組成物が電解質として働くのを抑制し、導体層とバリア層との間で電気化学的な反応が進行して導体層が選択的に研磨されるのを抑制することができる。また、腐食防止剤Dは、銅に対する過剰の研磨を抑制することができる。従って、導体層を高い研磨速度で研磨するためにディッシング及びエロージョンが発生する従来の研磨方法に比べて、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる。

#### 【0060】

・ 第1及び第2研磨用組成物は、研磨材Aと研磨促進剤Bとを含有する。このため、研磨材Aによる機械的研磨作用と、研磨促進剤Bの促進作用とが相乗的に作用することにより、導体層に対する研磨速度をそれぞれ向上させることができる。

#### 【0061】

・ 第3研磨用組成物は、酸E又アルカリFを含有する。酸E及びアルカリF

は、化学的研磨作用によってタンタル含有化合物を高効率でそれぞれ研磨することができるために、バリア層に対する研磨速度を向上させることができる。

#### 【0062】

・ 第3研磨用組成物が研磨促進剤Bを含有するときには、主研磨用組成物と、各副組成物とを別々に調製し、必要に応じて主研磨用組成物に第1又は第2副組成物を混合するのが好ましい。このため、保存するときの管理が煩雑な研磨材Aを含有する主研磨用組成物を一つにすることができる。よって、主研磨用組成物に第1又は第2副組成物が混合された状態で保存するときと比べて、管理する主研磨用組成物の数を減らすことができる。このため、各研磨用組成物の調製を容易にすることができるとともに管理を容易にすることができる。

#### 【0063】

・ 主研磨用組成物及び各副組成物は、濃縮された状態で保管されるときには、研磨に用いられるときには水が混合されて希釈されるように構成されるのが好ましい。このため、それらの管理を容易にすることができるとともに輸送コストを低減することができる。

#### 【0064】

・ 第1及び第2研磨用組成物は過酸化水素をそれぞれ含有する。また、第3研磨用組成物は、第3の工程において第2の工程で除去すべき導体層の一部が残っているときには、過酸化水素を含有するのが好ましい。過酸化水素は酸化剤として作用し、銅を酸化することによって銅に対する研磨速度を向上させることができる。このため、導体層に対する研磨速度を向上させることができる。

#### 【0065】

・ 前記一般式(1)で表される炭素三重結合( $C\equiv C$ )を有するポリオキシアルキレン付加重合体は、上記一般式(2)で表されるジアルキルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテルが好ましい。このため、ディッシング及びエロージョンの発生をより確実に抑制することができる。

(第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。

#### 【0066】

第2の実施形態の第1研磨用組成物は、第1の実施形態の研磨方法での第1の工程に係るものであり、主研磨用組成物を含有し、研磨に用いられるときには過酸化水素が混合される。従って、第2の実施形態の第1研磨用組成物においては、研磨材Aによる機械的研磨作用と、研磨促進剤Bによる研磨の促進作用とが相乗的に作用するとともに、過酸化水素が混合されることにより、導体層に対する研磨速度を向上させることができる。

(第3の実施形態)

次に、本発明の第3の実施形態について説明する。

#### 【0067】

第3の実施形態の第2研磨用組成物は、第1の実施形態の研磨方法での第2の工程に係るものであり、主研磨用組成物と、第1副組成物とを含有し、研磨に用いられるときには過酸化水素が混合される。従って、第3の実施形態の第2研磨用組成物においては、有機化合物C及び腐食防止剤Dを含有することによりディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる。さらに、過酸化水素が混合されることにより、導体層に対する研磨速度を向上させることができる。

(第4の実施形態)

次に、本発明の第4の実施形態について説明する。

#### 【0068】

第4の実施形態の第3研磨用組成物は、第1の実施形態の研磨方法での第3の工程に係るものであり、主研磨用組成物と、第2副組成物とを含有する。そして、研磨に用いられるときには過酸化水素が混合されるのが好ましい。従って、第4の実施形態の第3研磨用組成物においては、酸E又はアルカリFを含有することにより、バリア層に対する研磨速度を向上させることができる。

#### 【0069】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

各実施形態の研磨方法において、主研磨用組成物は腐食防止剤Dを含有してもよい。このとき、主研磨用組成物が第1研磨用組成物に含有されるときには、銅に対する研磨速度が著しく損なわれない範囲内の量で含有される。一方、第2又は第3研磨用組成物が腐食防止剤Dを含む主研磨用組成物を含有するときに



は、各研磨用組成物における腐食防止剤Dの含有量は、主研磨用組成物に含有される腐食防止剤Dの含有量と各副組成物に含有される腐食防止剤Dの含有量との合計となる。このように構成した場合は、第1の工程において、銅に対する過剰の研磨を抑制することができるために、導体層が主研磨用組成物に長時間曝されたときにも、導体層が過剰に研磨されるのを抑制することができる。

#### 【0070】

##### 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

#### <第1の工程>

(実施例1～11及び比較例1～3)

実施例1においては、まず研磨材Aとしての平均粒子径が35nmのコロイダルシリカと、研磨促進剤Bとしての $\alpha$ -アラニンと、腐食防止剤Dとしてのベンゾトリアゾールと、水とを混合して主研磨用組成物を調製した。次いで、主研磨用組成物と、水と、濃度が30%の過酸化水素の水溶液とを混合して第1研磨用組成物を調製した。主研磨用組成物における各成分の含有量、主研磨用組成物と水との体積比、及び第1研磨用組成物における各成分の含有量を表1に示す。

#### 【0071】

実施例2～11及び比較例1～3においては、各成分の含有量及びの主研磨用組成物に対する体積比を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして第1研磨用組成物を調製した。ここで、実施例9～11においては、 $\alpha$ -アラニンをグリシンに変更した。

#### 【0072】

実施例1～11及び比較例1～3の各例の第1研磨用組成物を用いて、銅ブランケットウエハを下記の研磨条件1で1分間研磨した。そして、銅ブランケットウエハの研磨前と研磨後の膜厚を、シート抵抗機(VR-120;国際電気システムサービス株式会社製)を用いて測定し、膜厚差を算出した後にその値から銅ブランケットウエハに対する研磨速度を求めた。

#### 【0073】

一方、各例の第1研磨用組成物を用いて、銅パターンウエハを下記の研磨条件

1で初期膜厚の80% (8000 Å) を研磨した後、接触式の表面測定装置であるプロフィラ (HRP340; ケーエルエー・テンコール社製) を用いて90% の高密度配線部の凹溝の深さを測定した。それらの結果を表1に示す。尚、表1において、 $\alpha$ -アラニンをAで示すとともに、グリシンをGで示す。

**【0074】****<研磨条件1>**

研磨機: 片面CMP用研磨機 (Mirra; アプライドマテリアルズ社製)、被研磨物: 銅ブランケットウエハ (電解メッキ法により銅を成膜された8インチシリコンウエハ) 又は銅パターンウエハ (SEMATECH社製、854マスクパターン、成膜厚さ10000 Å、初期凹溝8000 Å)、研磨パッド: ポリウレタン製の積層研磨パッド (IC-1000/Suba400; ロデール社製)、研磨加工圧力: 2.5 psi (=約17.3 kPa)、定盤回転数: 90 rpm、研磨用組成物の供給速度: 20.0 ml/min、キャリア回転数: 90 rpm

**【0075】**

【表 1】

	主研磨用組成物 (g/リットル)				体積比 (主研磨用組 成物:水)	第1研磨用組成物 (g/リットル)				研 磨 速 度 (A／min)	凹溝の 深さ (A)
	研 磨 材A	研 磨 促 進 剤B	腐 食 防 止 剤D	研 磨 材A		研 磨 促 進 剤B	腐 食 防 止 剤D	過酸化 水素			
									種 類		
実施例 1	20	A	100	0.1	1:9	2	10	0.01	3	6000	150
実施例 2	150	A	100	0.1	1:9	15	10	0.01	3	7410	150
実施例 3	150	A	25	0.03	1:2	50	8.3	0.01	3	7680	150
実施例 4	200	A	100	0.1	1:19	10	5	0.005	3	4420	150
実施例 5	150	A	200	0.1	1:9	15	20	0.01	3	8090	210
実施例 6	150	A	100	0.1	1:9	15	10	0.01	1	4430	150
実施例 7	150	A	100	0.1	1:9	15	10	0.01	10	6990	150
実施例 8	150	A	100	0	1:9	15	10	0	3	7920	200
実施例 9	150	G	100	0.4	1:9	15	10	0.04	5	4920	150
実施例 10	150	G	100	0.4	1:9	15	10	0.04	10	7970	150
実施例 11	150	G	100	0.4	1:9	15	10	0.04	20	6980	150
比較例 1	0	A	100	0.1	1:9	0	10	0.01	3	3010	—
比較例 2	150	A	0	0.1	1:9	15	0	0.01	3	1510	—
比較例 3	150	A	100	0.1	1:9	15	10	0.01	0	800	—

表 1 に示すように、実施例 1 ～実施例 11 においては、銅ブランケットウエハに対する研磨速度及び凹溝の深さにおいて優れた値となった。一方、比較例 1 ～ 3 においては、研磨材 A、研磨促進剤 B 又は過酸化水素を含有しないために銅ブランケットウエハに対する研磨速度が小さい値となった。さらに、銅パターンウエハの膜厚を 80 % 以上研磨することができず、凹溝の深さを測定することができなかった。

## < 第 2 の工程 >

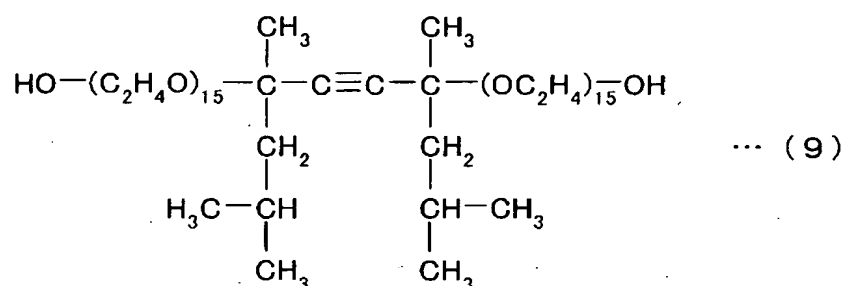
(実施例 12 ～ 23 及び比較例 4 ～ 6)

実施例 12 においては、まず実施例 1 と同様にして主研磨用組成物を調製するとともに、有機化合物 C と、ベンゾトリアゾールと、水とを混合して第 1 副組成物を調製した。ここで、有機化合物 C は、下記式 (9) で表すジイソブチルジメ

チルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテル (A) とポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル (B; 分子量 8000) とが重量比で A : B = 2 : 1 の割合で混合されたものを用いた。

【0076】

【化6】



次いで、主研磨用組成物と、第1副組成物と、水と、濃度が30%の過酸化水素の水溶液とを混合して第2研磨用組成物を調製した。主研磨用組成物及び第1副組成物における各成分の含有量、主研磨用組成物と第1副組成物と水との体積比及び第2研磨用組成物における各成分の含有量を表2に示す。実施例13～23及び比較例4～6においては、主研磨用組成物及び第1副組成物における各成分の含有量、主研磨用組成物と第1副組成物と水との体積比及び第2研磨用組成物における過酸化水素の含有量を表2に示すように変更した以外は、実施例12と同様にして第2研磨用組成物を調製した。

【0077】

以上の実施例12～23及び比較例4～6の各例の第2研磨用組成物を用いて、銅ブランケットウエハを下記の研磨条件2で1分間研磨した。また、各例の第2研磨用組成物を用いて、タンタルブランケットウエハ又は酸化ケイ素ブランケットウエハを下記の研磨条件2で1分間研磨した。ここで、研磨条件2については、研磨条件1と異なる条件のみを記載する。

【0078】

次いで、上述と同様にして銅ブランケットウエハ及びタンタルブランケットウエハに対する研磨速度を求めた。また、酸化ケイ素ブランケットウエハの研磨前と研磨後の膜厚を、光学式膜厚測定器 (VM-2030; 大日本スクリーン株式

会社製)を用いて測定し、膜厚差を算出した後にその値から酸化ケイ素ブランケットウエハに対する研磨速度を求めた。

#### 【0079】

一方、各例の第2研磨用組成物を用いて、銅パターンウエハを下記の研磨条件2で、エンドポイントシグナルが開始してから時間にして50%オーバーの研磨を実施した。そして、接触式の表面測定装置であるプロフィラ(HRP340; ケーエルエー・テンコール社製)を用いて、10 $\mu$ m幅の孤立配線部におけるデイスティング量及び90%の高密度配線部におけるエロージョン量の測定を行った。それらの結果を表3に示す。

#### 【0080】

##### <研磨条件2>

被研磨物:銅ブランケットウエハ(電解メッキ法により銅を成膜された8インチシリコンウエハ)、タンタルブランケットウエハ(スパッタリング法によりタンタルを成膜された8インチシリコンウエハ)、酸化ケイ素ブランケットウエハ(CVD法により酸化ケイ素を成膜された8インチシリコンウエハ)又は銅パターンウエハ(SEMATTECH社製、854マスクパターン、第1の工程の研磨として、表3に示す各例の研磨用組成物を用いるとともに研磨条件1で約8000Åの銅膜が研磨されており、約2000Åの銅の残膜がある状態。)、研磨パッド:ポリウレタン製の積層研磨パッド(IC-1400;ロデール社製)、研磨加工圧力:2psi(=約13.8kPa)

#### 【0081】

【表 2】

	主研磨用組成物 (g/リットル)			第1副組成物 (g/リットル)		体積比 (主研磨用組 成物:第1副組 成物:水)	第2研磨用組成物 (g/リットル)				
	研磨 材A	研磨促 進剤B	腐食防 止剤D	有機化 合物C	腐食防 止剤D		研磨 材A	研磨促 進剤B	有機化 合物C	腐食防 止剤D	過酸化 水素
実施例 12	20	100	0.1	23	0.06	1:3:6	2.0	10.0	6.9	0.028	3
実施例 13	150	100	0.1	35	0.1	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0.027	3
実施例 14	150	25	0.03	21	0.05	1:1:1	50.0	8.3	7.0	0.027	3
実施例 15	200	100	0.1	46	0.16	1:5:27	6.1	3.0	7.0	0.027	3
実施例 16	150	200	0.1	46	0.15	1:3:16	7.5	10.0	6.9	0.028	3
実施例 17	150	100	0.1	20	0.1	1:3:11	10.0	6.7	4.0	0.027	3
実施例 18	150	100	0.1	44.5	0.05	1:9:10	7.5	5.0	20.0	0.028	3
実施例 19	150	100	0.1	35	0.069	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0.020	3
実施例 20	150	100	0.1	35	0.265	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0.060	3
実施例 21	150	100	0	35	0.14	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0.028	3
実施例 22	150	100	0.1	35	0.1	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0.027	1
実施例 23	150	100	0.1	35	0.1	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0.027	10
比較例 4	150	100	0.1	0	0.1	1:3:11	10.0	6.7	0	0.027	3
比較例 5	150	100	0	35	0	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0	3
比較例 6	150	100	0.1	35	0.1	1:3:11	10.0	6.7	7.0	0.027	0

【0082】

【表 3】

	第1の工程	研磨速度 (Å/min)			ディッシング量 (Å)	エロージョン量 (Å)
		銅	タンタル	酸化ケイ素		
実施例 12	実施例 1	2000	2	2	240	250
実施例 13	実施例 2	3540	5	4	240	250
実施例 14	実施例 3	3680	15	10	260	310
実施例 15	実施例 4	2230	4	3	250	250
実施例 16	実施例 5	4050	4	3	300	310
実施例 17	実施例 2	3630	5	4	290	290
実施例 18	実施例 2	3140	2	1	200	190
実施例 19	実施例 2	3930	5	4	310	310
実施例 20	実施例 2	2030	5	4	250	240
実施例 21	実施例 8	2960	5	4	260	250
実施例 22	実施例 2	2020	5	4	260	250
実施例 23	実施例 2	2510	5	4	240	260
比較例 4	実施例 2	3780	5	4	600	630
比較例 5	実施例 8	6620	5	4	820	910
比較例 6	実施例 2	600	5	4	—	—

表 3 に示すように、実施例 12～23 においては、各研磨速度、ディッシング量及びエロージョン量において優れた値となった。このため、実施例 12～23 の研磨用組成物を用いると、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる。

## 【0083】

一方、比較例 4 及び比較例 5 においては、有機化合物 C 又は腐食防止剤 D を含有しないために、ディッシング量及びエロージョン量が高い値となった。このため、比較例 4 及び比較例 5 の研磨用組成物を用いると、ディッシング及びエロージョンが発生する。比較例 6 においては、過酸化水素を含有しないために研磨速度が小さく、銅パターンウエハを研磨することができなかった。このため、ディッシング量及びエロージョン量を測定することができなかった。

## &lt;第 3 の工程&gt;

(実施例 24～45、比較例 7～10)

実施例 24 においては、まず実施例 1 と同様にして主研磨用組成物を調製するとともに、酸 E としての乳酸と、ベンゾトリアゾールと、水とを混合して第 2 副組成物を調製した。次いで、主研磨用組成物と、第 2 副組成物と、水とを混合して第 3 研磨用組成物を調製した。主研磨用組成物及び第 2 副組成物における各成

分の含有量、主研磨用組成物と第2副組成物と水との体積比及び第3研磨用組成物における各成分の含有量を表4に示す。

#### 【0084】

実施例25～45及び比較例7～10においては、主研磨用組成物及び第2副組成物における各成分の含有量、主研磨用組成物と第2副組成物と水との体積比を表4に示すように変更した以外は、実施例24と同様にして第3研磨用組成物を調製した。ここで、実施例33、実施例34、実施例44及び実施例45においては、主研磨用組成物と、第2副組成物と、水と、濃度が30%の過酸化水素の水溶液とを混合して第3研磨用組成物を調製した。実施例35～45及び比較例10においては、乳酸をアルカリFとしての水酸化カリウムに変更した。

#### 【0085】

実施例24～45及び比較例7～10の各例の第3研磨用組成物を用いて、銅ブランケットウエハを下記の研磨条件3で1分間研磨した。また、各例の第3研磨用組成物を用いて、タンタルブランケットウエハ又は酸化ケイ素ブランケットウエハを下記の研磨条件3で1分間研磨した。ここで、研磨条件3については、研磨条件1と異なる条件のみを記載する。

#### 【0086】

次いで、上述と同様にして銅ブランケットウエハ、タンタルブランケットウエハ及び酸化ケイ素ブランケットウエハに対する各研磨速度を求めた。一方、各例の第3研磨用組成物を用いて銅パターンウエハを下記の研磨条件3で研磨した。ここで、研磨時間については、タンタルブランケットウエハに対する研磨速度から換算し、タンタル膜厚の2倍の厚みが研磨できる時間とした。そして、上述と同様にして10 $\mu$ m幅の孤立配線部におけるディッシング量及び90%の高密度配線部におけるエロージョン量の測定を行った。それらの結果を表5に示す。

#### 【0087】

##### <研磨条件3>

被研磨物：銅ブランケットウエハ（電解メッキ法により銅を成膜された8インチシリコンウエハ）、タンタルブランケットウエハ（スパッタリング法によりタンタルを成膜された8インチシリコンウエハ）、酸化ケイ素ブランケットウエハ（



CVD法により酸化ケイ素を成膜された8インチシリコンウエハ)又は銅パターンウエハ(SEMATTECH社製、854マスクパターン、第1工程の研磨として、表5に示す各例の研磨用組成物を用いるとともに研磨条件1で研磨された後、第2工程の研磨として、表5に示す各例の研磨用組成物を用いるとともに研磨条件2で除去すべき銅膜が全て研磨されている状態。)

【0088】

【表4】

	主研磨用組成物 (g/リットル)			第2副組成物 (g/リットル)			体積比 (主研磨用組成物:第2副組成物:水)		第3研磨用組成物 (g/リットル)					
	研磨材A	研磨促進剤B	腐食防止剤D	酸E	アルカリ剤F	腐食防止剤D			研磨材A	研磨促進剤B	酸E	アルカリ剤F	腐食防止剤D	過酸化水素
実施例 24	20	100	0.1	17	—	5.3	1:3:6		2.0	10.0	5.1	—	1.60	0
実施例 25	150	100	0.1	25	—	8	1:3:11		10.0	6.7	5.0	—	1.61	0
実施例 26	150	25	0.03	15	—	4.8	1:1:1		50.0	8.3	5.0	—	1.61	0
実施例 27	200	100	0.1	33	—	10.6	1:3:16		10.0	5.0	5.0	—	1.60	0
実施例 28	150	200	0.1	25	—	8	1:3:11		10.0	13.3	5.0	—	1.61	0
実施例 29	150	100	0.1	10	—	8	1:3:11		10.0	6.7	2.0	—	1.61	0
実施例 30	150	100	0.1	50	—	8	1:3:11		10.0	6.7	10.0	—	1.61	0
実施例 31	150	100	0.1	25	—	2.49	1:3:11		10.0	6.7	5.0	—	0.50	0
実施例 32	150	100	0.1	11	—	10.7	1:7:7		10.0	6.7	5.1	—	5.00	0
実施例 33	150	100	0.1	25	—	8	1:3:11		10.0	6.7	5.0	—	1.61	1
実施例 34	150	100	0.1	25	—	8	1:3:11		10.0	6.7	5.0	—	1.61	10
実施例 35	20	100	0.1	—	17	5.3	1:3:6		2.0	10.0	—	5.1	1.60	0
実施例 36	150	100	0.1	—	25	8	1:3:11		10.0	6.7	—	5.0	1.61	0
実施例 37	150	25	0.03	—	15	4.8	1:1:1		50.0	8.3	—	5.0	1.61	0
実施例 38	200	100	0.1	—	33	10.6	1:3:16		10.0	5.0	—	5.0	1.60	0
実施例 39	150	200	0.1	—	25	8	1:3:11		10.0	13.3	—	5.0	1.61	0
実施例 40	150	100	0.1	—	10	8	1:3:11		10.0	6.7	—	2.0	1.61	0
実施例 41	150	100	0.1	—	50	8	1:3:11		10.0	6.7	—	10.0	1.61	0
実施例 42	150	100	0.1	—	25	2.49	1:3:11		10.0	6.7	—	5.0	0.50	0
実施例 43	150	100	0.1	—	11	10.7	1:7:7		10.0	6.7	—	5.1	5.00	0
実施例 44	150	100	0.1	—	25	8	1:3:11		10.0	6.7	—	5.0	1.61	1
実施例 45	150	100	0.1	—	25	8	1:3:11		10.0	6.7	—	5.0	1.61	10
比較例 7	150	100	0.1	0	—	8	1:3:11		10.0	6.7	0	—	1.61	0
比較例 8	150	100	0.1	—	0	8	1:3:11		10.0	6.7	—	0	1.61	0
比較例 9	150	100	0	25	—	0	1:3:11		10.0	6.7	5.0	—	0	0
比較例 10	150	100	0	—	25	0	1:3:11		10.0	6.7	—	5.0	0	0

【0089】

【表 5】

	第1の工程	第2の工程	研磨速度 (Å/min)			ディッシング量 (Å)	エロージョン量 (Å)
			銅	タンタル	酸化ケイ素		
実施例 24	実施例 1	実施例 12	30	710	20	140	260
実施例 25	実施例 2	実施例 13	50	690	30	140	240
実施例 26	実施例 3	実施例 14	80	690	100	150	300
実施例 27	実施例 4	実施例 15	50	700	30	140	260
実施例 28	実施例 5	実施例 16	50	710	30	140	250
実施例 29	実施例 2	実施例 13	50	510	30	150	260
実施例 30	実施例 2	実施例 13	50	710	30	150	260
実施例 31	実施例 2	実施例 13	100	690	30	250	300
実施例 32	実施例 2	実施例 13	20	700	30	160	190
実施例 33	実施例 2	実施例 13	200	710	30	210	240
実施例 34	実施例 2	実施例 13	300	690	30	310	290
実施例 35	実施例 1	実施例 12	30	710	20	150	250
実施例 36	実施例 2	実施例 13	50	700	30	160	240
実施例 37	実施例 3	実施例 14	80	700	100	160	300
実施例 38	実施例 4	実施例 15	50	700	30	140	250
実施例 39	実施例 5	実施例 16	50	710	30	150	240
実施例 40	実施例 2	実施例 13	50	510	30	150	250
実施例 41	実施例 2	実施例 13	50	700	30	150	260
実施例 42	実施例 2	実施例 13	100	690	30	250	300
実施例 43	実施例 2	実施例 13	20	690	30	140	200
実施例 44	実施例 2	実施例 13	200	690	30	190	260
実施例 45	実施例 2	実施例 13	300	690	30	300	300
比較例 7	実施例 2	実施例 13	50	2	30	—	—
比較例 8	実施例 2	実施例 13	50	2	30	—	—
比較例 9	実施例 8	実施例 21	990	700	30	820	880
比較例 10	実施例 8	実施例 21	1000	690	30	800	870

表 5 に示すように、実施例 24～45 においては、各研磨速度、ディッシング量及びエロージョン量において優れた値となった。このため、実施例 24～45 の研磨用組成物を用いると、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる。

## 【0090】

一方、比較例 7 及び比較例 8 においては、酸 E 又はアルカリ F を含有しないためにタンタルブランケットウエハに対する研磨速度が小さく、銅パターンウエハを研磨することができなかった。このため、ディッシング量及びエロージョン量を測定することができなかった。比較例 9 及び比較例 10 においては、腐食防止剤 D を含有しないために、ディッシング量及びエロージョン量が高い値となった。このため、比較例 9 及び比較例 10 の研磨用組成物を用いると、ディッシング

及びエロージョンが発生する。

(比較例 11)

比較例 11 においては、1 種類の研磨用組成物のみを用いて、第 1 及び第 2 の工程を連続して行った。具体的には、実施例 2 の研磨用組成物を用いて、銅パターンウエハを下記の研磨条件 4 で、エンドポイントシグナルが開始してから時間にして 50 % オーバーの研磨を実施した。そして、上述と同様にして  $10\ \mu\text{m}$  幅の孤立配線部におけるディッシング量及び 90 % の高密度配線部におけるエロージョン量の測定を行った。この結果、実施例 2 の研磨用組成物は有機化合物 C を含有していないために、ディッシング量及びエロージョン量が  $650\ \text{\AA}$  という高い値となった。このため、比較例 11 の研磨用組成物を用いると、ディッシング及びエロージョンが発生する。ここで、研磨条件 4 については、研磨条件 2 と異なる条件のみを記載する。

【0091】

<研磨条件 4>

被研磨物：銅パターンウエハ（SEMATECH 社製、854 マスクパターン、成膜厚さ  $10000\ \text{\AA}$ 、初期凹溝  $8000\ \text{\AA}$ ）

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

【0092】

請求項 1 に記載の研磨方法に用いられ、主研磨用組成物と、有機化合物 C、腐食防止剤 D 及び水を含有する第 1 副組成物と、酸 E 又はアルカリ F、腐食防止剤 D 及び水を含有する第 2 副組成物とがそれぞれ濃縮された状態で別々に調製され、第 1 の工程で用いられるときには、濃縮された主研磨用組成物に過酸化水素及び水が混合されて構成され、第 2 の工程で用いられるときには、濃縮された主研磨用組成物及び第 1 副組成物に、過酸化水素及び水が混合されて構成され、第 3 の工程で用いられるときには、濃縮された主研磨用組成物及び第 2 副組成物に水が混合されて構成されることを特徴とする研磨用組成物。この構成によれば、主研磨用組成物及び各副組成物を濃縮することにより、管理及び輸送コストを低減することができる。

【0093】

**【発明の効果】**

本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項 1 に記載の発明の研磨方法によれば、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる。

**【0 0 9 4】**

請求項 2 に記載の発明の研磨方法によれば、請求項 1 に記載の発明の効果に加え、各研磨用組成物の調製を容易にすることができるとともに管理を容易にすることができる。

**【0 0 9 5】**

請求項 3 に記載の発明の研磨方法によれば、請求項 1 又は請求項 2 に記載の発明の効果に加え、導体層に対する研磨速度を向上させることができる。

請求項 4 に記載の発明の研磨用組成物によれば、導体層に対する研磨速度を向上させることができる。

**【0 0 9 6】**

請求項 5 に記載の発明の研磨用組成物によれば、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができるとともに、導体層に対する研磨速度を向上させることができる。

**【0 0 9 7】**

請求項 6 に記載の発明の研磨用組成物によれば、バリア層に対する研磨速度を向上させることができる。

請求項 7 に記載の発明の研磨用組成物によれば、請求項 6 に記載の発明の効果に加え、導体層に対する研磨速度を向上させることができる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】** (a) から (d) は第 1 の実施形態の研磨方法を模式的に示すための要部拡大端面図。

**【図 2】** (a) は第 2 の工程における研磨が終了したときのディッシングを模式的に示すための要部拡大端面図、(b) は第 2 の工程における研磨が終了したときのエロージョンを模式的に示すための要部拡大端面図。

**【図 3】** (a) は第 3 の工程における研磨が終了したときのディッシング

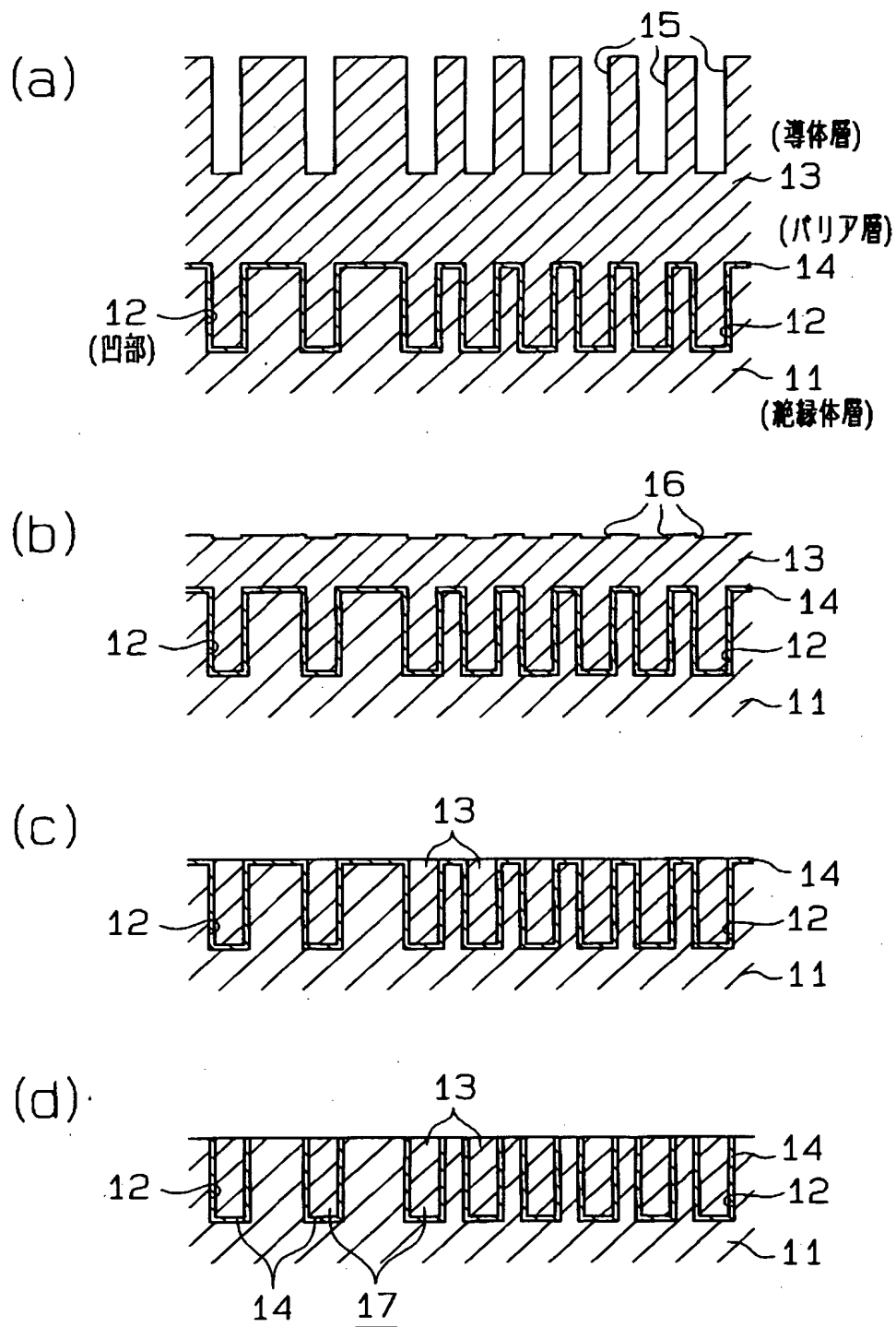
を模式的に示すための要部拡大端面図、（b）は第 3 の工程における研磨が終了したときのエロージョンを模式的に示すための要部拡大端面図。

【符号の説明】

1 1 …絶縁体層、1 2 …凹部、1 3 …導体層、1 4 …バリア層。

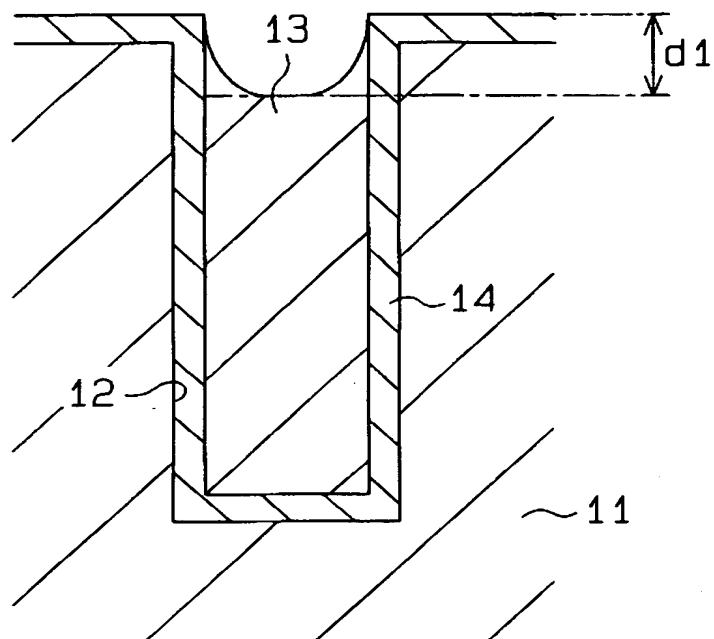
【書類名】 図面

【図 1】

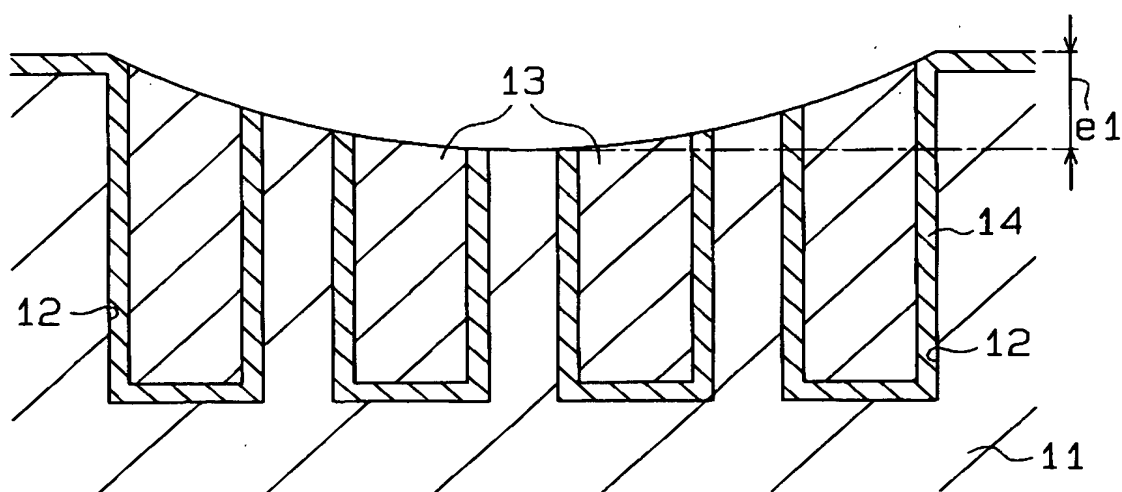


【図 2】

(a)

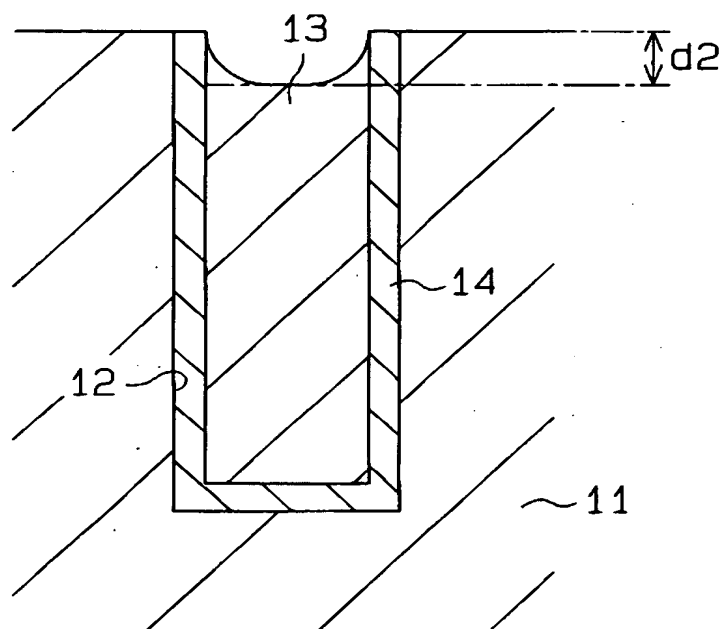


(b)

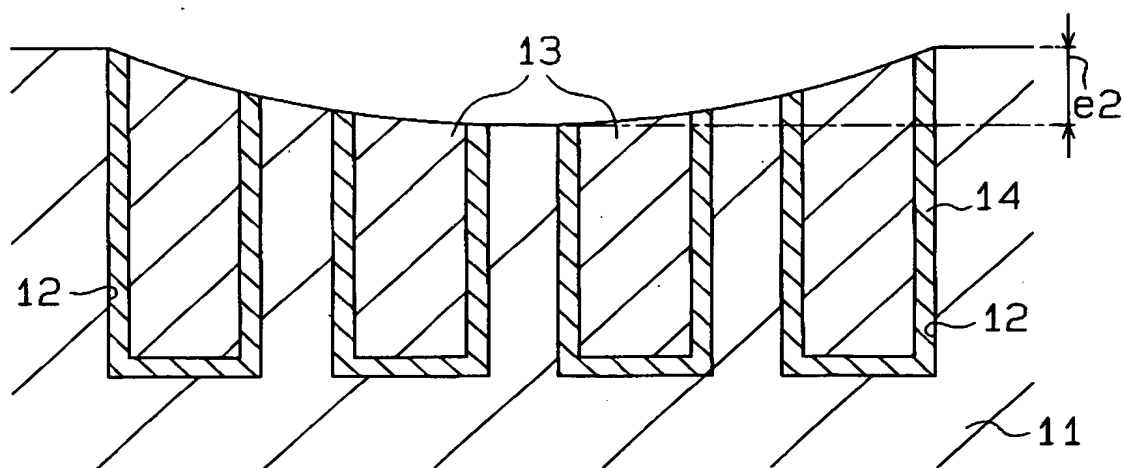


【図 3】

(a)



(b)





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディッシング及びエロージョンの発生を抑制することができる研磨方法及びそれに用いられる研磨用組成物を提供する。

【解決手段】 表面に凹部 12 が設けられた絶縁体層 11 上に形成されたバリア層 14 と、少なくとも凹部 12 が完全に埋まるようにバリア層 14 上に形成された導体層 13 とを有し、第 1 の工程として、研磨材 A と研磨促進剤 B と水とを含む主研磨用組成物及び過酸化水素を含有する研磨用組成物を用いて導体層 13 を研磨する。次に第 2 の工程として、主研磨用組成物と有機化合物 C と腐食防止剤 D と過酸化水素とを含む研磨用組成物を用い、バリア層 14 が露出するまで導体層 13 を研磨する。続いて第 3 の工程として、研磨材 A と酸 E 又はアルカリ F と腐食防止剤 D と水とを含む研磨用組成物を用い、絶縁体層 11 が露出するまでバリア層 14 及び凹部 12 に対応する箇所の導体層 13 を研磨する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 3 8 5 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 6 7 0 2 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 2 0 日  
    [変更理由]            新規登録  
        住 所            愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1  
        氏 名            不二見研磨材工業株式会社
  
2. 変更年月日            1 9 9 1 年 1 0 月 3 0 日  
    [変更理由]            名称変更  
        住 所            愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1  
        氏 名            株式会社フジミインコーポレーテッド